

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-104830

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

C09D 5/03
C08J 3/12
// C08L101:00

(21)Application number : 06-264692

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1994

(72)Inventor : MISHIMA KENJI
YAMAGUCHI SHOHACHIRO
UMEMOTO HIROTOSHI

(54) PRODUCTION OF FINE PARTICLES FOR COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fine particles for coating without contamination with impurities by dissolving solid macromolecular starting material for coating in a supercritical phase using carbon dioxide and a polar organic solvent and effecting rapid expansion, as the production process is simplified, production energy costs are reduced and particle size of the polymer is controlled by temperature and pressure operations.

CONSTITUTION: (A) A polymerization reaction solution in the polymerization process for producing the starting material of solid macromolecule for coating is dissolved in the supercritical phase using (B) carbon dioxide and (C) a polar solvent and rapidly expanded to give this fine particles. It is preferred that any of methanol, ethanol, propanol or acetone be used as component (C) and the size distribution of the macromolecular fine particles to be produced be controlled by adjusting at least one of the pressure, temperature and formulation of the supercritical solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104830

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	P N A			
C 0 8 J 3/12		Z		
// C 0 8 L 101:00				

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-264692

(22) 出願日 平成6年(1994)10月3日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 三島 健司

福岡市南区向新町2丁目6番15号 リバー

コート大橋南304号

(72) 発明者 山口 昌八郎

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 梅本 弘俊

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男

(54) 【発明の名称】 塗料用微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 環境に悪影響を及ぼさず、しかもいったん高分子固体原料を取得することなく、高分子固体原料調製の反応溶液そのものから、直接、高分子固体原料を微粒子化して塗料用微粒子を取得する方法を提供する。

【構成】 塗料用高分子固体原料を製造するための重合工程における高分子重合反応溶液を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることよる塗料用微粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗料用高分子固体原料を製造するための重合工程における高分子重合反応溶液を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることを特徴とする塗料用微粒子の製造方法。

【請求項2】 極性有機溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール及びアセトンよりなる群から選択された少なくとも1種である請求項1記載の塗料用微粒子の製造方法。

【請求項3】 急速膨張させるにあたり、使用圧力、温度及び溶液組成のうち少なくとも1つを制御することにより、製造する高分子微粒子の粒径分布を制御することを特徴とする請求項1又は2記載の塗料用微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子の重合工程における高分子重合溶液から塗料用微粒子を製造する方法に関し、更に詳しくは、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることよりなる塗料用微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の高分子固体原料は、塗料用バインダーとしてその他の成分とともに塗料成分として利用されている。塗料用に使用されるこれらの樹脂は、従来から、液相重合工程で合成されているが、この工程においてこれらの樹脂は、キシレン等の溶媒を半分程度含む溶液状態で生成されることとなる。そこで、これまででは、この溶液からこれらの樹脂を取得するため、乾燥、蒸発等の脱溶剤工程が必要であった。

【0003】 このような溶液から樹脂を取得するための乾燥、蒸発等の脱溶剤工程においては、溶剤の蒸発に要する非常に大きな熱エネルギーが必要であり、更に、後に詳述するようにVOC規制等の問題から脱溶剤工程において揮散する溶剤の処理に多くの課題があった。

【0004】 また、上記のように取得された樹脂は、塗料原料としての利用価値を高めるため、微粒子化して利用に供されるのが通常であり、このような微粒子化は、機械的粉碎、反応法等により行われていた。

【0005】 粉碎による高分子固体原料の微粒子化は、多くの機械的エネルギーを要し、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子を効率よく製造することは困難であった。また、粉碎時に不純物が混入したり、粒子の均一性が損なわれる等の問題があった。反応法による高分子固体原料の微粒子化では、溶媒等の不純物の混入のおそれがあり、製造した微粒子の精製が困難である等の問題があった。

【0006】 田中らによる文献（「高圧力の科学と技術」1巻、4号、263～271頁（1992））に

は、高温高圧下の超臨界水に無機酸化物や高分子を溶解した後、急速膨張することにより、溶けきれなくなった溶質が微粒子、繊維及び薄膜等となって析出するRESSの原理を利用して、 SiO_2 を微粒子化する技術が記載されている。このRESSの原理は、超臨界物に固体を溶解した状態で急速膨張させるところに特徴があったが、この技術は、超臨界水を利用するものであり、また SiO_2 の微粒子の製造に関するものであったので、高分子固体原料の製造に実際に応用できる可能性を示唆するものではなかった。

【0007】 特表昭61-500210号公報には、有機溶媒の使用量を削減する目的で、塗料原料となるアクリル樹脂等を単独でも溶解するトルエン等の極性を持たない有機溶媒と超臨界流体との混合溶媒を形成させて急速膨張させることにより、微粒子又は薄膜を製造する技術が開示されている。

【0008】 しかしながら、この技術は、有機溶媒のなかでも極性を有しないトルエン等を使用して高分子固体原料を溶解させた状態で急速膨張をさせるため、急速膨張後においても有機溶媒が残存し、この残存有機溶媒が高分子固体原料を再び溶解するので、安定的に微粒子化できない等の問題があった。更に、トルエン等の有機溶媒は人体に有害であるが、上記工程中に揮発することとなり、環境保護上の問題点があった。

【0009】 ところで、自動車、家電製品等の塗装にあたっては、種々の塗料が使用されている。近年、VOC規制が叫ばれるようになり、これらのうち、環境を汚染するおそれがある溶剤型塗料に代わるものとして水性塗料及び粉体塗料が注目されるようになった。しかしながら、水性塗料は、溶剤型塗料に比較して性能が劣る欠点を有しており、例えば、湿度からの影響を避けることができず、また揮発性の悪さから本質的に粘性制御の困難性を解決することができなかった。

【0010】 上記事情から、最近では粉体塗料が注目され、その品質の向上が望まれるようになった。粉体塗料の性能を向上させるためには、その微粒子を $30\sim 50\mu\text{m}$ 程度の粒子径とし、しかも粒子径の分布を一定の範囲内に制御する必要がある。

【0011】 更に、粉体塗料は、本質的に静電気の吸着力を応用して塗面に塗布し加熱熔融させて硬化させ、これにより塗膜を形成させるものである。スプレー等による塗面への塗布の工程においてロスが生じることを避けることができないものであった。そこで、スプレー等の塗面への塗布工程の後に生じるロス分を回収し再利用することができれば、経済面での利点が大きくまた環境保護の点からも優れたものとなるが、粉体塗料中に溶媒その他の異物が混入している場合には、塗布後のロス分の再利用をすることが困難であった。

【0012】 粉体塗料は、これまで、高分子固体原料である固形塗料をペレット状に製造し、これを機械的に粉

砕して製造するのが通常であった。この粉碎により製造された粉体塗料は、その粒子径を均一にするのが難しく、塗面への塗布したときに薄膜を形成させることが困難であることから、ガードレール、鋼管等の一定の用途のみに限定されているのが現状であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、環境に悪影響を及ぼさず、しかもいったん高分子固体原料を取得することなく、高分子固体原料調製の反応溶液そのものから、直接、高分子固体原料を微粒子化して塗料用微粒子を取得する方法を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、塗料用高分子固体原料を製造するための重合工程における高分子重合反応溶液を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させて塗料用微粒子を製造するところにある。

【0015】また本発明の要旨は、上記方法において、超臨界相を急速膨張させるにあたり、使用温度、使用圧力及び溶液の組成のうち少なくとも1つを制御することにより、製造する高分子微粒子の粒径分布を制御するところにもある。

【0016】本発明に使用する高分子重合反応溶液とは、塗料原料として通常使用される高分子固体原料を製造するための重合工程において、原料である1種以上のモノマー、重合開始剤、重合調整剤、その他の添加剤等の混合物を温度制御下に反応させた後の反応混合物を意味する。上記高分子重合反応溶液は、調製された塗料原料としての高分子固体原料のほか、反応のための溶媒、未反応の原料モノマーその他の添加剤が混在している。

【0017】上記高分子重合反応溶液に含有される高分子固体原料としては特に制限されず、一般に使用されている合成樹脂等を挙げることができる。このようなものとして、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルクリヤー粉体塗料、ポリエステルエナメル粉体塗料等を挙げることができる。

【0018】上記高分子重合反応溶液においては、高分子固体原料の含有量が高い方が本発明には好ましいが、通常の高分子重合反応溶液中に存在する未反応物質その他の微量成分は、本発明の実施には影響を及ぼすことが少ない。また、高分子重合反応溶液中の溶媒が高分子固体原料とともに共存する状態においても、本発明は何の弊害もなく実施することができる。

【0019】本発明においては、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて、上記高分子重合反応溶液を超臨界相に溶解する。上記極性有機溶媒としては特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン等を挙げることができる。上記極性有機溶媒は、トルエン等の非極性溶媒とは異なり、微粒子化した後の高

分子固体原料を溶解することがないので好ましく、また、いずれも人体への影響が少なく、環境汚染の心配がない。

【0020】本発明においては、上記高分子固体原料を、二酸化炭素及び上記極性有機溶媒を用いて超臨界相を形成させ、急速膨張させる装置を用いて、塗料用微粒子の製造を行う。本発明で使用される塗料用微粒子製造装置としては、例えば、図1及び図2に示すような超臨界流体を用いた装置を使用することができる。上記塗料用微粒子製造装置は、ポンプ1からストップバルブV-2までの昇圧部、ストップバルブV-2より下流のV-3までの液体二酸化炭素とアルコールとの混合部、並びに、V-3より下流の抽出部よりなる。

【0021】ポンプ1は、液体二酸化炭素を混合用セル9へ送るため、サイフォン式の二酸化炭素ポンプを用いる。ポンプから送られる液体二酸化炭素中の水分を除去するために、ポンプとポンプの間に乾燥管2を置く。乾燥管の仕様は、材質SUS316、最高使用圧力20MPa、内径35.5mm、長さ310mmでよい。また、乾燥剤には、例えば、モレキュラーシーブ5A(1/16inch Pellet、GLサイエンス社製)を使用する。

【0022】液体二酸化炭素とアルコールとの混合部は、液体二酸化炭素とアルコールとを一定濃度で抽出セルに送り出すために、予め液体二酸化炭素とアルコールを混合するため設ける。乾燥管により水分を除去された液体二酸化炭素とアルコールは混合用セル9に導入し攪拌する。混合用セル9において液体二酸化炭素とアルコールを完全に混合する。液体二酸化炭素とアルコールの混合流体は、冷却ユニット13、例えば、BL-22(ヤマト科学社製)によって約-12℃に保たれたエチレングリコールにより冷却され、昇圧用ポンプ35(ガス供給ポンプ)に送られる。ガス供給ポンプは、高圧用シングルプランジャーポンプ、例えば、APS-5L(最大圧力58.8MPa、常用圧力49.0MPa、流量0.5~5.2ml/min、GLサイエンス社製)を使用する。

【0023】ポンプヘッド部分には、液体二酸化炭素の気化を防ぐために冷却ユニットを装着している。また、ガス供給ポンプ内にゴミ等の不純物が混入することを防ぐためにフィルター33として、例えば、FT4-10型(GLサイエンス社製)を使用する。フィルターの細孔平均径は約10μmでよい。系内の圧力は、圧力調節弁V-1により任意の圧力に設定される。圧力調節弁は、±0.1MPaで系内の圧力を制御でき、最大使用圧力は41.5MPa(415bar)程度がよく、例えば、26-1721-24(TECOM社製)を使用する。系内の圧力は、圧力計36で測定する。圧力計は、例えば、ブルドン式のLCG-350(最大使用圧力34.3MPa、GLサイエンス社製)を使用する。

この圧力計には、上限接点出力端子が付いており、指定圧力でガス供給ポンプの電源が切れるように設置する。また、これらの圧力計の検定に、エコノミー圧力計、例えば、PE-33-A（歪ゲージ式、精度 $\pm 0.3\%$ 、司測研社製）を使用する。

【0024】抽出部の圧力を制御するために、昇圧部と抽出部の間にストップバルブV-3を設置する。ストップバルブには、例えば、2Way Valve 02-0120（最大使用圧力98.0MPa、GLサイエンス社製）を用いる。また、安全のために安全弁37を設置する。安全弁は、例えば、スプリング式（AKICO社製）のもので、系内の圧力が34.3MPaで作動するように調整、検定する。なお、ポンベからフィルタまでの区間以外の昇圧部の配管には、例えば、1/16 inchのステンレス管（SUS316、外径1.588mm、内径0.8mm）を用い、他の部分はすべて、例えば、1/8 inchのステンレス管（SUS316、外径3.175mm、内径2.17mm）を用いる。

【0025】抽出部は、槽全体の高さ調節が可能な水恒温槽18内に設置する。水恒温槽の内容積は、80dm³がよく、例えば、温度制御器DB1000（チノー社製）により、水温を $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ で制御できる。温度測温部17には、例えば、白金抵抗測温体1TPF483（チノー社製）を用いる。昇圧部から供給される液体二酸化炭素は、予熱カラム14へ送られる。予熱カラムは、溶媒（二酸化炭素）を平衡温度まで予熱し超臨界流体にするためのものであり、例えば、1/8 inchステンレス管（SUS316、外径3.175mm、内径2.17mm、長さ約4m）を直径55mm、長さ140mmのスパイラル状に変形して、水恒温槽中に設置する。

【0026】予熱カラムにより超臨界流体とした二酸化炭素は、流体の逆流を防止する逆止弁24、例えば、SS-53F4（最大使用圧力34.3MPa、AKICO社製）を通過し、ストップバルブV-4及びV-5を調節することにより被抽出試料を含む抽出セル15に導入される。ストップバルブV-4は、抽出セル内の気相部分の圧力を上昇させ試料溶液が直接噴出することを防ぐために設置する。抽出セルは、クイック開閉型抽出セル（AKICO社製）を用いることができ、例えば、材質SUS316、設計圧力39.2MPa（400kg/cm²）、設計温度423.15K（150 $^{\circ}\text{C}$ ）、内径55mm、高さ220mm、内容積500mlでよい。抽出セル内の塗料及び溶媒を攪拌するために変速型攪拌用モーター16（例えば、AKICO社製）を設置する。攪拌速度は、20~300rpmでよく、デジタル回転表示計により攪拌シャフトの回転数を表示できる。変速型攪拌用モーターと抽出セル内の攪拌翼は電磁式ノンシール攪拌機（例えば、材質SUS316）により接続する。

【0027】セル内の圧力は、ブルドン式圧力計26、例えば、E93004（最大圧力49.0MPa、山崎計器製作所社製）により測定する。また、この圧力計の検定に、例えば、エコノミー圧力計PE-33-A（歪ゲージ式、精度 $\pm 0.3\%$ FS、FS: kgf/cm²、司測研社製）を使用する。セル内の圧力上昇による爆発を防止する目的で安全弁27を設置する。安全弁は、スプリング式のもの（例えば、AKICO社製）を使用し、系内の圧力が34.3MPaで作動するように調整、検定してある。

【0028】試料が溶解した超臨界流体（二酸化炭素）は、保護管19を通り空気恒温槽23に導入される。保護管19は、例えば、1/8 inchステンレス管（SUS316、外径3.175mm、内径2.17mm、長さ約1m）を使用する。減圧に伴う試料の凝縮及び超臨界流体（二酸化炭素）によるドライアイス発生を防ぐために、保護管をヒーティングシステムにより約80 $^{\circ}\text{C}$ に保持する。空気恒温槽23の内容積は、125dm³でよく、温度制御器、例えば、DB1000（チノー社製）により、恒温槽内の温度を $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ で制御できる。

【0029】超臨界流体（二酸化炭素）中に溶解された塗料と溶媒は、予熱カラム14により操作温度まで昇温され、ストップバルブV-6を開放することにより、ノズル20から噴射される。ノズルはユニジェットノズル（例えば、オリフィス直径0.28mm、最高使用圧力280kg/cm²、タングステンカーバイド社製）を用いる。噴射された塗料と溶媒をパネル22により捕集しその粒子21を観察した。

【0030】また、図2に示すように、液体二酸化炭素と高分子微粒子の分離部34、アルコールと高分子溶剤の分離部44を設けることにより、二酸化炭素及びアルコールを再利用し、かつ、塗料用高分子樹脂の微粒子を連続的に生産することができる。

【0031】

【実施例】以下に本発明の実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例には図1に示した装置を用いた。

実施例1

(1) 抽出セル15の中にアクリル樹脂溶液（ $M_n=3500$ 、不揮発成分=58%、有機溶媒（キシレン）=42%、ガラス転移点=70 $^{\circ}\text{C}$ ）150ml及び極性有機溶媒としてエタノール（純度99.0%、和光純薬工業社製）150mlを仕込み、セルを所定の位置に設置した。

(2) バルブV-3を閉じた状態で、ポンベ1より二酸化炭素（純度99.5%、福岡酸素社製）を供給し、二酸化炭素の上限圧力を圧力調節弁V-1で調節した。

(3) 水恒温槽を $35 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ に、保護管を $80 \pm$

0. 5℃に温度制御した。

(4) 抽出部のすべてのバルブが閉じているか確認し、バルブV-3を開け、抽出部へ二酸化炭素ガスを送った。

【0032】(5) バルブV-4を開け、抽出セル内が操作圧力になるまでしばらく放置した。

(6) 抽出セル内を攪拌モーターにより攪拌した。デジタル回転表示計により攪拌シャフトの回転速度を調整した。

(7) 系全体を操作圧力まで加圧、調整し、圧力が一定となってから抽出セル内を攪拌モーターにより攪拌して30分程度放置した。攪拌シャフトの回転速度はデジタル回転表示計により調整した。

(8) バルブV-6を開け、250 atmから200 atmまで減圧させる間に噴射を行った。これによって超臨界流体(二酸化炭素)中に溶解した塗料と溶媒はノズル20よりパネル22に吹き付けた。

(9) パネル22と床面(ガラス板)に堆積した微粒子を捕集した。

【0033】(10) 電子顕微鏡(S-2100B型日立走査電子顕微鏡)によりその粒子を観察した。セル内温度35℃、セル内圧力250 atmから200 atmに急速膨張して得られたアクリル樹脂の微粒子の電子顕微鏡写真を図3に示した。また、島津レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-2000)により形成した微粒子の粒径分布を測定した。アクリル樹脂微粒子の平均粒子径は12 μmであった。図3より、アクリル樹脂微粒子の粒子径は約10 μmであり、島津レーザー回折式粒度分布測定装置により測定した粒子径と一致して

いることがわかった。また、ほぼ均一な粒子径で、微粒子間の癒着も見られず、ほぼ円形の微粒子を形成していることがわかった。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、高分子の重合工程における高分子重合溶液を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることにより、高分子溶液の脱溶剤工程及び機械的粉碎工程の簡素化と製造エネルギーコスト削減とを行い、かつ、高分子の粒子径を系の温度、圧力操作により制御し、不純物の混入のない均一な塗料用微粒子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて、急速膨張により高分子微粒子を製造する試作実験装置を示す図である。

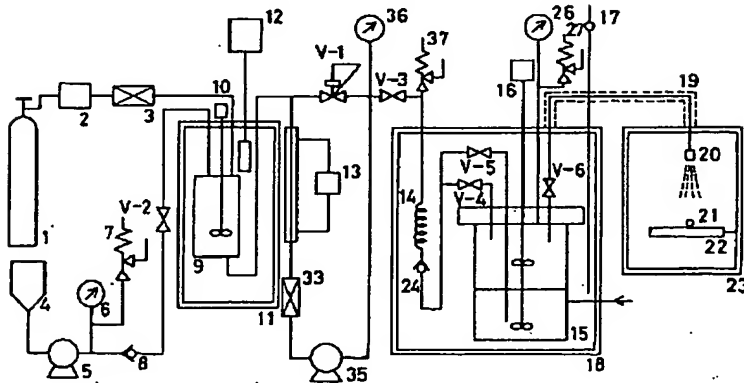
【図2】本発明により二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて、急速膨張により高分子微粒子を製造し、かつ、二酸化炭素及びアルコールを再利用し、連続的に高分子微粒子を生産する装置を示す図である。

【図3】35℃、200 atmから急速膨張させて得られたアクリル樹脂微粒子のSEM像である。

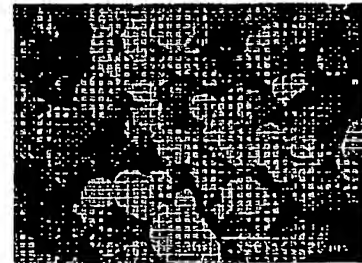
【符号の説明】

- 1 ポンプ
- 5 昇圧用ポンプ
- 15 抽出セル
- 18 水恒温槽
- 22 パネル

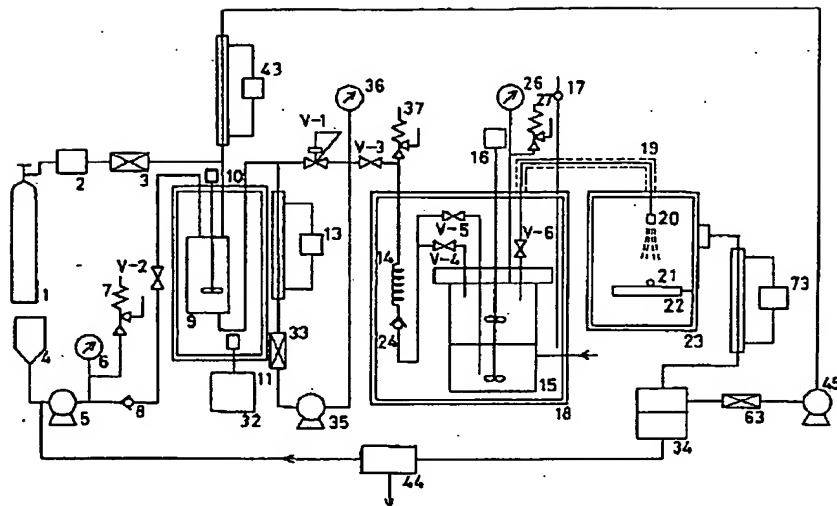
【図1】



【図3】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.